

1. Morid G.R.; Hogarth C.A.: Hopping transport in semiconducting copper calcium-phosphate glasses, *J. Non Cryst. Sol.* 70 (1977) p. 345. 2. Новиков А.А. Физические и химические основы синтеза медно-фосфатных стекол с использованием лазерного излучения // Автореф. дис. ... д-ра хим. наук, Львов, 1990. 3. Новиков А.А., Москаленко В.В. Способ управления свойствами полупроводниковых оксидных стекол. Львов: 1988. С. 2. 4. Ardelean, I.; Cozar, O.: The investigation of the magnetic interaction between Cu^{+2} and V^{+4} ions in $x(Cu-2V_2O_5)(1-x)[2B_2O_3 \cdot K_2O]$ glasses, *J. of Non-Crystalline Solids* 68 (1984) p. 33-42. 5. Jumno Koo; Byengo-Soo Bae; Hoon-Kyun Na.: Raman spectroscopy of copper phosphate glasses, *J. of Non-Crystalline Solids* 212 (1997) p.173-179. 6. Lysis, A.R.; Klyava, Y. G.; EPR-spectra copper-phosphate glasses with calcium at the copper replacement, *Riga. Phys. and Chem. of Glass System* 183/2 (1973) p. 89-103. 7. Езиков В.И., Романова Д.В. Воздействие электромагнитного излучения на различные структурные элементы полупроводникового медно-кальцево-фосфатного стекла // Структурные материалы. Харьков, 1998. № 4. С. 538-542.

УДК 535.343.2

З.П. Чорній, С.І. Качан*, І.Б. Пірко, В.М. Салапак

Український державний лісотехнічний університет, кафедра фізики

*Національний університет "Львівська політехніка",

кафедра техногенно-екологічної безпеки

M_A^+ -ЦЕНТРИ В КРИСТАЛАХ ЗІ СТРУКТУРОЮ ФЛЮОРИТУ. МЕХАНІЗМ УТВОРЕННЯ ФОТОІНДУКОВАНОГО ДИХРОЇЗМУ

© Чорній З.П., Качан С.І., Пірко І.Б., Салапак В.М., 2001

Досліджено кінетику виникнення фотоіндукованого дихроїзму і температурну залежність релаксації дихроїзму в смугах поглинання M_A^+ -центрів, радіаційно забарвлених кристалів CaF_2 і SrF_2 , легованих катіонами лужних металів. Обговорюються механізми створення фотоіндукованого дихроїзму і його термічного відпалу.

Explored kinetics of origin photoinductive dichroism and warm-up dependency to relaxations dichroizm in bands of absorbing M_A^+ -centers, radiation coloured crystals CaF_2 and SrF_2 , doped cations alkaline metals. Discussed mechanisms of creation photoinductive dichroism and its thermal annealing.

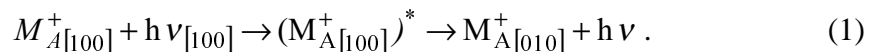
Метод фотоіндукованого дихроїзму є одним із широко застосовуваних методів для вивчення структури анізотропних центрів забарвлення в кристалах з кубічною симетрією. За допомогою даного методу визначають як просторову орієнтацію осі симетрії анізотропного центра забарвлення, так і кристалографічні напрямки, в яких здійснюють коливання електричні осцилятори. Як правило, автори робіт, присвячених фотоіндукованому дихроїзму, обмежуються колом вище зазначених питань і не виходять за їх рамки. При такому підході опускається як механізм виникнення фотоіндукованого дихроїзму (утворення під

дією плоскополяризованого світла нерівноважного розподілу електричних осциляторів вздовж еквівалентних кристалографічних напрямків), так і його релаксація. В даній роботі ми започаткували серію досліджень із вивчення механізму виникнення та відпалу дихроїзму M_A^+ -центрів у кристалах зі структурою флюориту. Вибір M_A^+ -центрів як об'єктів дослідження зумовлений тим, що M_A^+ -центри є найбільш простими за своєю структурою агрегатними центрами забарвлення, оптичні, радіаційні й магнітні властивості яких в літературі ґрунтовно вивчені [1,2], а кристали, що містять M_A^+ -центри, є перспективними матеріалами для квантової електроніки [3].

Методика вирощування легованих кристалів флюоритів, специфіка їх радіаційного забарвлення під дією рентгенівських променів, а також методи вимірювання та математичної обробки спектрів наведеного поглинання та дихроїзму описані в працях [4,5].

Результати досліджень

На рис. 1 наведені моделі основних точкових структурних дефектів, електронних і діркових центрів забарвлення, які утворюються в кристалах, легованих лужними металами (Me^+ -іонами), в процесі їх вирощування, радіаційного забарвлення та оптичного знебарвлення. Загальновідомо [1-3], що Me^+ -іони входять у гратку кристалів флюоритів у вигляді домішково-вакансійних диполів (ДВД) (рис. 1). При опроміненні кристалів рентгенівськими променями, за умови відсутності іонного переносу, електрони локалізуються на домішково-вакансійних диполях із утворенням F_A -центрів забарвлення (рис. 1), а дірки автолокалізуються в гратці кристала [3,6]. Якщо кристал опромінювати радіацією при температурах, вищих за температуру міграції вільних аніонних вакансій, то в них генеруються $M_A^+-V_{KA^-}$ -центри (рис. 1). Якщо кристали, що містять M_A^+ -центри забарвлення, опромінити світлом в області M_A -смуг поглинання, відбувається фототермічна дисоціація M_A^+ -центрів із утворенням $F_A(1)$ і F_D -центрів, моделі яких наведені на рис. 1. У випадку, коли знебарвлення кристалів проводиться світлом в області M_{A1}^+ -смуги поглинання (осцилятори орієнтовані вздовж $[110]$ кристалографічних напрямків) світлом $E \parallel [100]$ або $E \parallel [110]$ напрямкам, то в M_A^+ -смугах поглинання виникає дихроїзм [5,6]. Найпростіший механізм утворення дихроїзму, який в кристалах флюоритів не досліджувався – це зміна орієнтації осі симетрії M_A^+ -центра за рахунок енергії, яка виділяється при переході електрона із збудженого стану M_A^+ -центра в основний:



Проходження реакції (1) підтверджують дані, наведені на рис. 2. Як видно з рис. 2, під дією світла $E \parallel [100]$ зменшується оптична густина в M_{A2} -смузі поглинання ($\lambda = 380$ нм) і, відповідно, зростає оптична густина в смузі поглинання 540 нм (M_{A1} -смуга), якщо світловий вектор $E \parallel [100]$. Зміни в оптичному спектрі мають опозиційний характер, якщо $E \parallel [010]$ (крива 3). Індукований при низьких температурах дихроїзм зникає при нагріві кристала (рис. 3, крива 3). Релаксація дихроїзму відбувається шляхом зростання оптичної густини в M_{A1}^+ -смузі поглинання при $E \parallel [100]$ (крива 2) і супроводжується синхронним спадом оптичної густини для $E \parallel [010]$ (крива 1).

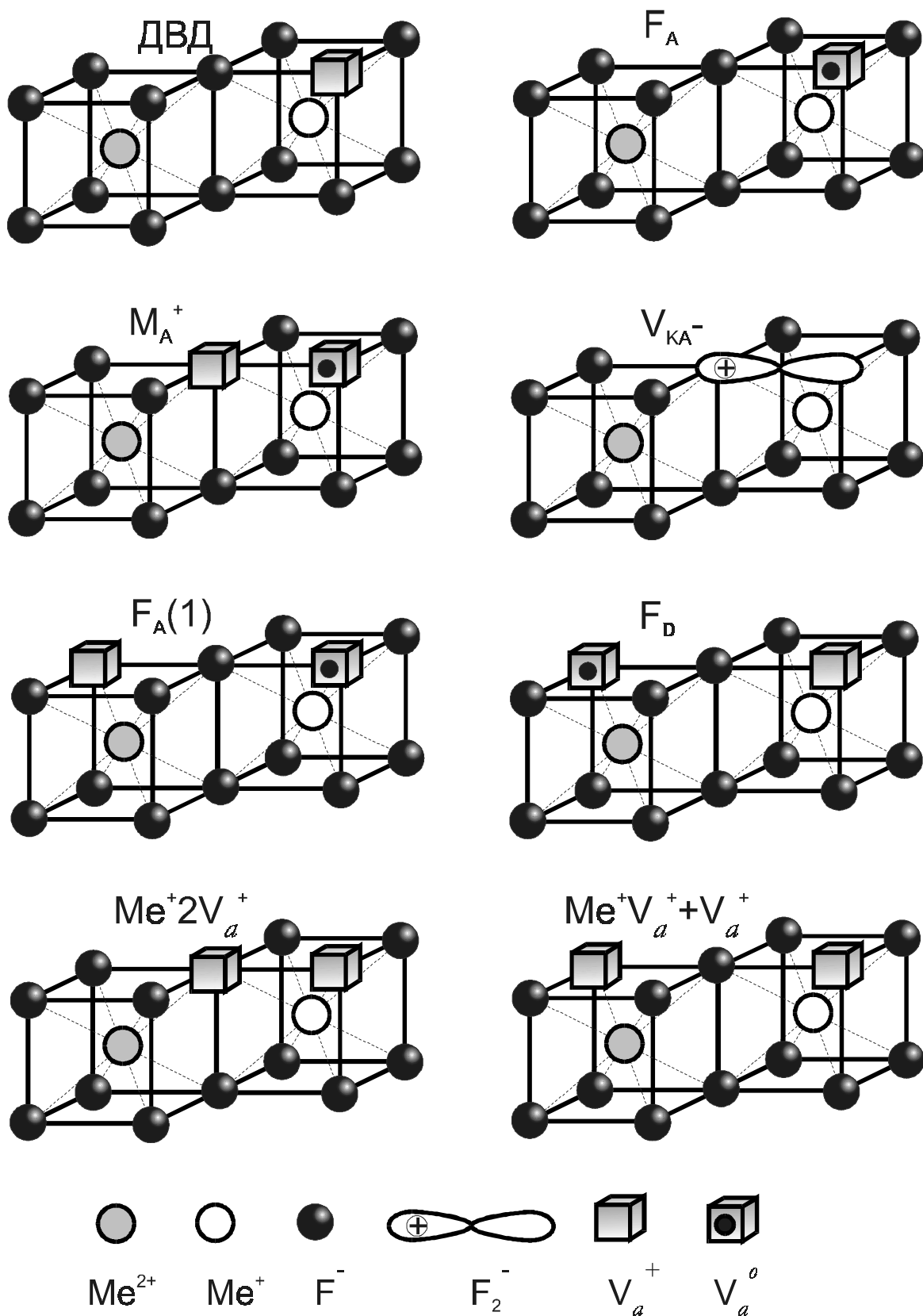


Рис. 1. Моделі точкових структурних дефектів і центрів забарвлення в кристалах MeF_2-Me^+

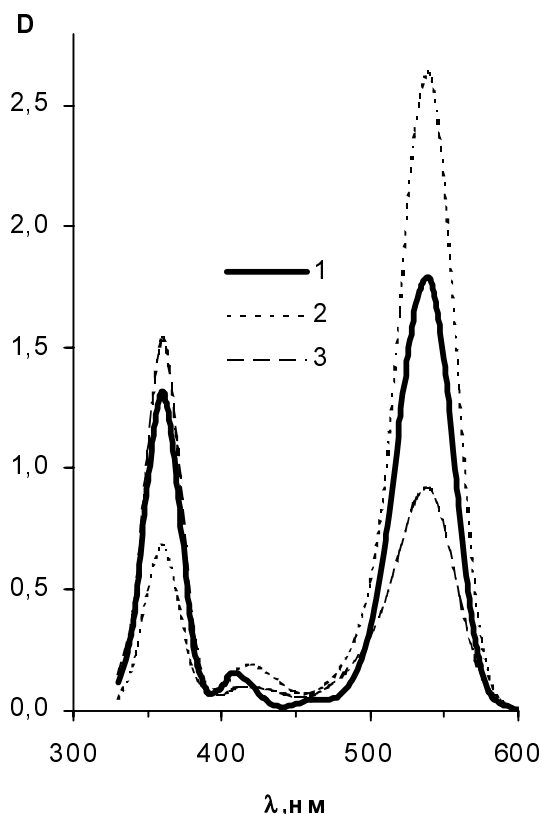


Рис. 2. Спектри наведеного поглинання кристала $\text{CaF}_2\text{-K}$, опроміненого при 90 К і прогрітого до кімнатної температури (1) і після дії поляризованого світла $\lambda = 370$ нм $\mathbf{E} \parallel [100]$. Вимірювання проведені при $\mathbf{E} \parallel [100]$ (2) і при $\mathbf{E} \parallel [010]$ (3)

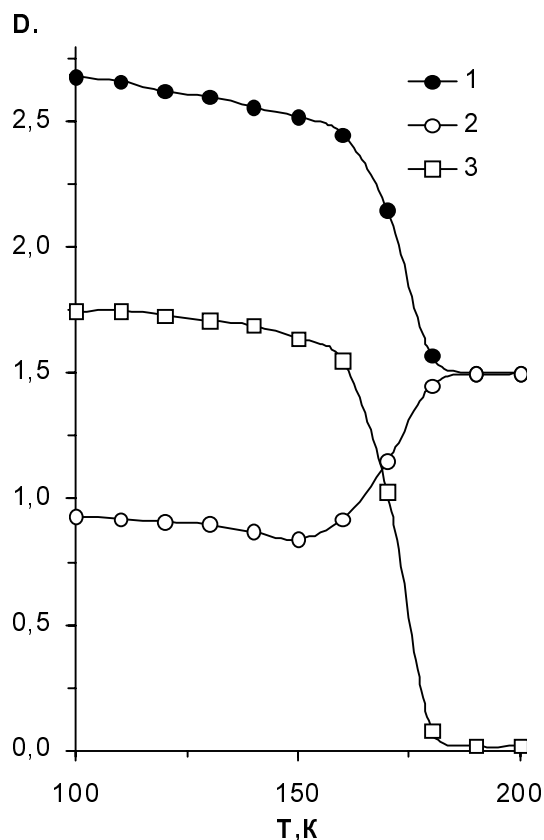
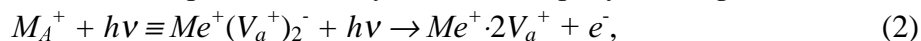
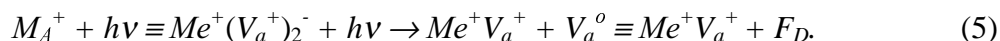
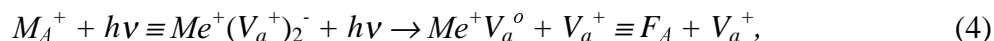


Рис. 3. Температурна залежність релаксації оптичної густини M_{A1}^+ -смуги поглинання ($\lambda = 540$ нм) у кристалі $\text{CaF}_2\text{-K}$: $D_{\parallel} (\mathbf{E} \parallel [010])$ - 1; $D_{\perp} (\mathbf{E} \parallel [100])$ - 2; $\Delta D = D_{\perp} - D_{\parallel}$ - 3

Виникнення фотоіндукованого дихроїзму в смугах поглинання M_A^+ -центрів за умов, наведених на рис. 2 і 3, не супроводжується виникненням нових смуг поглинання і зумовлене реакцією (1). Як правило, утворення фотоіндукованого дихроїзму в кристалах флюоритів супроводжується знебарвленням M_A^+ -смуг і виникненням F_A -смуг поглинання. Як показано в роботах [5,6], знебарвлення M_A^+ -центрів може відбуватися як за рахунок їх фотоіонізації:



так і за рахунок їх фотодисоціації:



Результатом проходження реакцій (3)-(5) є утворення ізольованих F_A -центрів, а також $F_A(1)$ і F_D -центрів, моделі яких ілюструє рис. 1.

Виникнення дихроїзму в M_A^+ -смугах поглинання при їх знебарвленні ілюструє рис. 4: під дією світла з $\mathbf{E} \parallel [100]$ зменшується оптична густина в M_{A1}^+ -смугі поглинання для $\mathbf{E} \parallel [010]$ (крива 2), в той час як оптична густина для світла з $\mathbf{E} \parallel [100]$ залишається незмінною (крива 3). Знебарвлення M_A^+ -смуг поглинання супроводжується виникненням

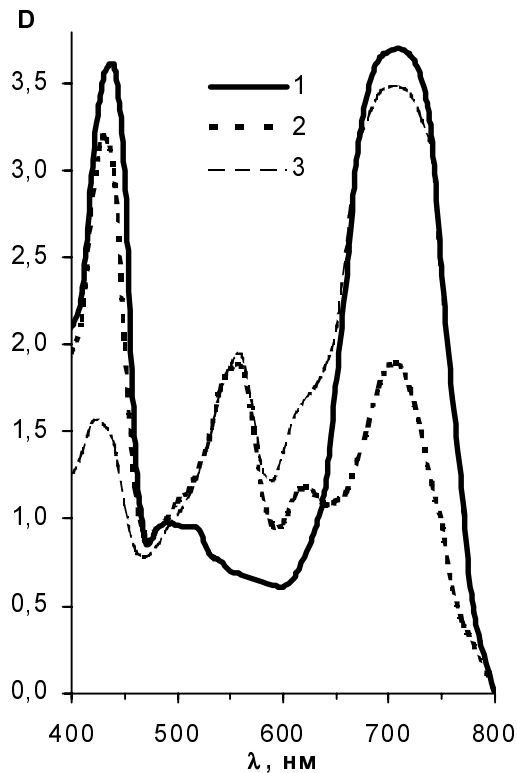


Рис. 4. Спектр наведеного поглинання кристала SrF_2-Na , опроміненого X -променями при кімнатній температурі (вимірювання при 90 K) (1) і після дії плоскополяризованого світла $E \parallel [100]$ $\lambda=430$ нм ($E \parallel [100]$) (3) і $E \parallel [010]$ (2)

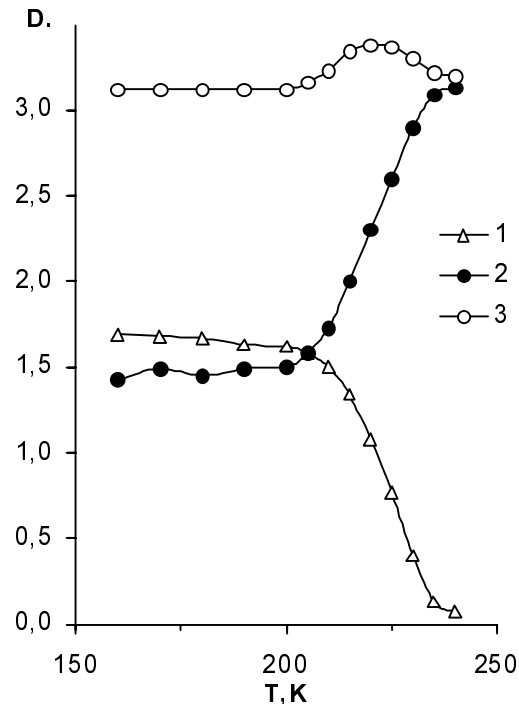
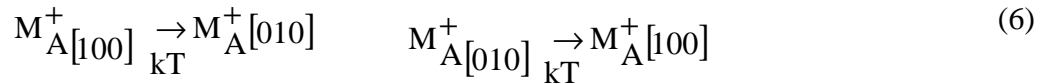


Рис. 5. Температурна залежність величини спаду фотоіндукованого дихроїзму ΔD (1) в кристалах SrF_2-Na ($\lambda = 440$ нм) і зміна оптичної густини у смугі 440 нм при нагріванні кристала: D_{\parallel} ($E \parallel [100]$) (2) і D_{\perp} ($E \parallel [010]$) (3). Дихроїзм наводився при температурі 180 K, вимірювання – при 90 K

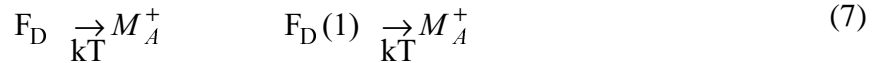
нових смуг в області 460-520 нм, зумовлених поглинанням F_A -центрів (криві 2,3). Фотоіндукований дихроїзм, що виникає внаслідок фотодисоціації M_A^+ -центрів, має специфічну температурну залежність його релаксації. Як видно з рис. 5, крива релаксації дихроїзму (крива 1) практично збігається з кривою наростання оптичної густини D_{\parallel} . Оптична густина D_{\parallel} зростає без зменшення величини D_{\perp} (крива 3), як при реорієнтаційному механізмі релаксації дихроїзму M_A^+ -центрів (рис. 3), і навпаки, оптична густина D_{\perp} при нагріванні кристала зростає приблизно на 10 %. Оптична густина D_{\perp} спадає лише на високотемпературній стадії відпалу дихроїзму (крива 3).

Обговорення результатів

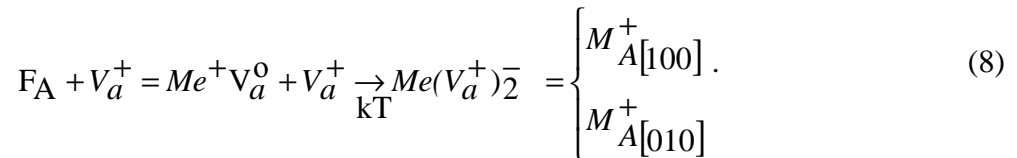
Азимутальні характеристики фотоіндукованого дихроїзму, що виникає внаслідок нерівноважного розподілу електричних осциляторів вздовж еквівалентних кристалографічних осей, не залежить від механізму його генерації і є самодостатнім для визначення просторової орієнтації осей анізотропного центра забарвлення. Водночас механізм виникнення фотоіндукованого дихроїзму відіграє вирішальну роль при його термічному відпалі. Як правило, в літературі [3,5,6] вважають, що температурна залежність кривої релаксації дихроїзму відображає процеси термоактиваційної реорієнтації M_A^+ -центрів (зміна кристалографічного напрямку осі M_A^+ -центра):



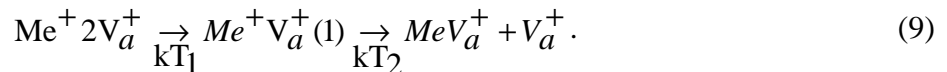
Внаслідок проходження реакції (6) концентрація M_A^+ -центрів, осі яких орієнтовані вздовж [100] напрямків, вирівнюються, дихроїзм зникає. Сама ж реакція (6) у чистому вигляді реалізується лише при реорієнтаційному механізмі генерації дихроїзму (реакція (1), рис. 2,3). За умови висвітлювальної дії поляризованого світла реакції (2) – (5) відновлення ізоτροпії поглинання відбувається за рахунок асоціації продуктів розпаду M_A^+ -центрів:



Реакції (7) відбуваються шляхом перескоку F-центра або аніонної вакансії вздовж [100] кристалографічного напрямку і відновлюють M_A^+ -центри лише вказаної орієнтації. Якщо M_A^+ -центри утворюються внаслідок сполучення просторово розділених аніонних вакансій і F_A -центрів (результат проходження реакцій (2) і (3), тобто фотоіонізації M_A^+ -центрів), то новоутворені M_A^+ -центри рівноважно розподіляються за кристалографічними напрямками:



Рухливі аніонні вакансії, які зумовлюють проходження реакції (8), виникають внаслідок двостадійного термоактиваційного розпаду $Me^+ 2V_a^+$ -комплексів:



Результатом проходження реакції (9) на кривій залежності оптичної густини D_{\perp} від температури зразка спостерігається незначне зростання величини D_{\perp} (величина ΔD_{\perp} становить лише приблизно 10 % від величини ΔD_{\parallel} (рис. 5, криві 2,3)). Отримані результати свідчать про те, що основний канал фотоіндукованого руйнування M_A^+ -центрів (фотодисоціація M_A^+ -центрів) проходить згідно з реакцією (4) і (5), вклад фотоіонізації в сумарне знебарвлення M_A^+ -центрів є незначний. Кінцева стадія релаксації дихроїзму (інтервал температур 220-240 К) супроводжується зменшенням оптичної густини D_{\perp} (крива 2) на фоні подальшого зростання оптичної густини D_{\parallel} (крива 3), що, очевидно, зумовлене реорієнтацією M_A^+ -центрів. Однак вклад реорієнтаційного механізму в сумарну реорієнтацію для даного випадку незначний і становить приблизно 5 % до сумарного механізму.

У даній роботі розглянуто два крайні випадки виникнення і релаксації дихроїзму M_A^+ -центрів: реорієнтаційний (рис. 2,3) і дисоціаційний (виникнення, рис. 4) та асоціаційний (релаксація, рис. 5). У загальному випадку вклад кожного із них в утворення та релаксацію дихроїзму може змінюватися залежно від температури опромінення зразка, довжини хвилі падаючого світла, радіуса домішкового іона, матриці кристала тощо. В літературі донині дані питання не вивчалися, оскільки їх розв'язання лежить за межами поляризаційної оптики і вимагає залучення методів термоактиваційної спектроскопії.

1. Hamaidia A., Margeric J. Measurement oscillator strengtets of F_2 centres in $MeF_2:A^+$ // *Phys. Stat. Sol. (b)*. 1987. V. 141, N 1. P. 391-396. 2. Чорній З.П. Реорієнтація та термодисоціація домішково-вакансійних комплексів у кристалах $SrCl_2-Me^+$ // *Журнал фізичних*

досліджень. 1999. Т. 3. № 4. С. 513-518. 3. Архангельская В.А. Люминесценция, термо- и фотохимия возмущенных центров окраски в кристаллах типа флюорита со щелочными примесями // Изв. АН СССР, сер. физ. 1982. Т. 46. № 2. С. 295-299. 4. Чорний З.П., Качан С.І., Щур Г.О., Салапак В.М., Дубельт С.П. $F_A \rightarrow M_A^+$ -перетворення у кристалах CaF_2-Me^+ // Вісн. ДУ "Львівська політехніка". Елементи теорії та прилади твердотільної електроніки. 2000. № 393. С. 25-28. 5. Чорний З.П., Качан С.І., Щур Г.О., Салапак В.М. Фотоіндукований дихроїзм M_A^+ -смуг поглинання в кристалах CaF_2-Me^+ // Вісн. ДУ "Львівська політехніка". Електроніка. 1998. № 357. С.102-112. 6. Чорний З.П. Іонні процеси в радіаційно забарвлених кристалах галогенідів двовалентних металів. Автореф. дис. ... д-ра фіз.-мат. наук. Львів, 2000.

УДК 621.317.78

Ю.О. Скрипник, Г.В. Юрчик*

Київська Державна Академія технологій та дизайну,
кафедра автоматизації комп'ютерних технологій,
*Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра конструювання і виробництва радіоапаратури

КАЛОРИМЕТРИЧНИЙ ВИМІРЮВАЧ НАДВИСОКОЧАСТОТНОЇ ПОТУЖНОСТІ

© Скрипник Ю.О., Юрчик Г.В., 2001

Розглядається калориметричний вимірювач надвисокочастотної потужності з напівпровідниковим термоелектричним перетворювачем, висока точність вимірювання якого забезпечується спеціальним алгоритмом автоматичної компенсації виникаючих систематичних похибок як мультиплікативного, так і адитивного характеру .

A calorimetrical device for very high frequency power measurement is proposed. The device has a semiconductor thermoelectrical transducer; high accuracy of power measurement is provided by special algorithm of compensating the arising errors both of multiplicative and additive types.

В останні роки спостерігається швидкий розвиток надвисокочастотної технології (НВЧ), яка дає змогу інтенсифікувати і підвищити ефективність технологічних процесів теплової обробки різних матеріалів при їх сушці, полімеризації, розморожуванні, пастеризації тощо. Як правило, точність контролю цих технологічних процесів більшою мірою визначає якість готових виробів. Тому актуальною є проблема пошуку і розробки високоточних широкодіапазонних вимірювачів потужностей електромагнітних коливань НВЧ.

Найбільш розповсюдженими методами вимірювання НВЧ потужності є теплові методи, засновані на перетворенні енергії НВЧ в теплову і вимірюванні виникаючого при цьому теплового ефекта в робочому тілі перетворювача [1]. До таких методів належить метод з використанням калориметричного перетворювача НВЧ потужності, який являє собою сукупність калориметричної насадки або камери з сухим навантаженням і термоелектричного перетворювача теплоти, що виділяється в сухому навантаженні, в електричний сигнал. Отже, мірою НВЧ потужності є термоелектрорушійна сила (ТЕРС) на виході